

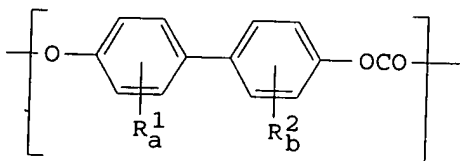
L15 ANSWER 31 OF 41 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 120:325417 CA  
 ED Entered STN: 25 Jun 1994  
 TI Films of polycarbonates including biphenyl and bisphenol  
 IN Sakamoto, Hideji; Morishita, Hironobu; Myamoto, Hideyuki; Nagao, Tomohiro  
 PA Idemitsu Kosan Co, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08J005-18  
 ICS C08G064-06  
 ICI C08L069-00  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 35  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP 05339390	A2	19931221	JP 1992-169930	19920605
JP 3131031	B2	20010131		
PRAI JP 1992-169930		19920605		

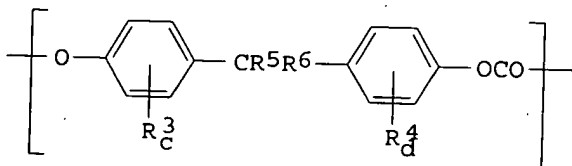
# CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 05339390	ICM	C08J005-18
	ICS	C08G064-06
	ICI	C08L069-00

GI



I



II

AB The title films with high surface hardness, transparency, and elec. insulation property are prepared from polycarbonates with 0.5-2.5 dL/g reduced viscosity ( $\eta$ , in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 20°, 0.5 g/dL) comprising biphenyl-based units I and bisphenol-based units II at I/(I + II) = 0.05-0.4 [R<sup>1-4</sup> = C<sub>1-6</sub> alkyl, C<sub>5-7</sub> cycloalkyl, Ph; a, b, c, d = 0-4; R<sup>5-6</sup> = H, C<sub>1-6</sub> alkyl, C<sub>5-7</sub> cycloalkyl, Ph, cyclohexylene]. Thus, 74 g 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane was treated with COCl<sub>2</sub> and then with 24 g 4,4'-dihydroxybiphenyl and 3.0 g p-tert-butylphenol to give a polycarbonate with  $\eta$  0.82 dL/g comprising 22% I and 78% II (a, b, c, d = 0; R<sup>5-6</sup> = Me) showing no turbidity at room temperature for 1 mo as 10%-THF solution. It was dissolved in CHCl<sub>3</sub> and applied on a glass plate to give a film showing tensile strength 790 kg/cm<sup>2</sup>, tensile modulus 26,300 kg/cm<sup>2</sup>, glass transition temperature 156°, pencil hardness H, and Haze 1.3%.

ST polycarbonate film hardness; transparency polycarbonate film; elec insulation polycarbonate film; biphenyl bisphenol structure polycarbonate film

IT Electric insulators and Dielectrics

(biphenyl- and bisphenol-containing polycarbonate films, heat-resistant,  
with rigid surface)

IT Polycarbonates, preparation

RL: PREP (Preparation)

(preparation of, films, elec. insulators, heat-resistant, with rigid  
surface)

IT Heat-resistant materials

(films, biphenyl- and bisphenol-containing polycarbonate, elec. insulators,  
with rigid surface)

IT **109231-50-7P** 116723-87-6P 154221-06-4P

RL: PREP (Preparation)

(preparation of, films, elec. insulators, heat-resistant, with rigid  
surface)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339390

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CE Z	9267-4F		
C 0 8 G 64/06	NPT	9362-4J		
// C 0 8 L 69:00				

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-169930

(22)出願日 平成4年(1992)6月5日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 坂元 秀治

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 森下 浩延

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 宮本 秀幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

最終頁に続く

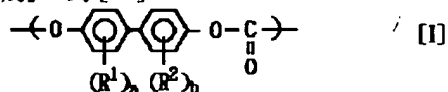
(54)【発明の名称】 ポリカーボネートフィルム

(57)【要約】 (修正有)

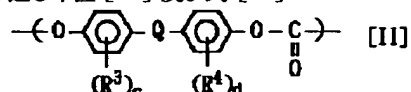
なるポリカーボネートフィルム。

【目的】 機械的強度、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、特に、表面硬度が高く、高い透明性、高い電気絶縁性を有するフィルムを提供する。

【構成】 式[I]



の繰り返し単位[I]及び式[II]



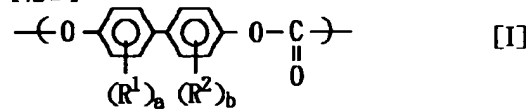
{但し、式中の $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ は0～4の整数を表し、 $\text{Q}$ は、 $-\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)-$ (ただし、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。)で表される基又はシクロヘキシレン基を表す。}の繰り返し単位[II]からなるポリカーボネート共重合体を成形して

1

## 【特許請求の範囲】

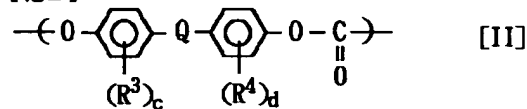
【請求項1】 次の一般式〔I〕

【化1】



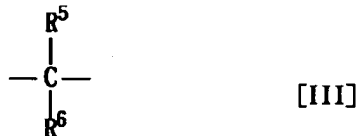
（但し、式〔I〕中の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、 $a$ 及び $b$ は、各々独立に、0～4の整数を表す。）で表される繰返し単位〔I〕及び次の一般式〔II〕

【化2】



（但し、式〔II〕中の $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、 $c$ 及び $d$ は、各々独立に、0～4の整数を表し、 $\text{Q}$ は、次の一般式〔III〕

【化3】



（ただし、式〔III〕中の $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。）で表される基又はシクロヘキシレン基を表す。）で表される繰返し単位〔II〕からなり、これらの単位の割合がモル比〔〔I〕／（〔I〕＋〔II〕）〕で0.05～0.4の範囲にあり、かつ、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dlの溶液の20℃における還元粘度〔 $\eta_{sp}/c$ 〕が0.5～2.5dl/gの範囲にあるポリカーボネート共重合体を成形してなることを特徴とするポリカーボネートフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリカーボネートフィルムに関し、更に詳しくは、特定の構造単位及び組成を有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるフィルムであって、機械的強度、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、特に、表面硬度が高く、また、必要に応じて高い透明性、高い電気絶縁性を持たせることができるなど優れた特性を有するフィルムであるので、こうした特性を生かした単体フィルム、積層フィルム、被覆フィルム（コーティング等）などとして各種の用途に好適に利用することができ、例えば、各種の電子・電気機器部品に用いられるフィルム、光学フィルム、耐熱性フィルム、電気絶縁性フィルム等として有用なポリカーボネートフィルムに関する。

2

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネートは、機械的強度、耐熱性、化学的耐久性、透明性、電気的性質などにおいてバランスがよいエンジニアリング樹脂として知られており、多種多様な成形品として種々の用途に利用されている。ポリカーボネートには各種の化学構造及び組成のものが知られており、これらのうちある種のものはフィルムに成形して利用することも行われている。こうしたポリカーボネートフィルムは、例えば、電子・電気機器部品用のフィルム、光学フィルム、耐熱性フィルム、絶縁性フィルムなどとして有用とされており、今後ますます広範囲の用途が見込まれている。

【0003】ところが、従来多種多様なポリカーボネートが提案されているものの、フィルムとしての実用特性が明らかにされているものは少なく、また、市販されているポリカーボネートの種類も限られているので、実際にフィルムとして利用されているものは極めて限定されている。従来、最も一般的で広く市販されているポリカーボネートは、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンとホスゲン等の炭酸エステル形成化合物から製造されるビスフェノールA系ポリカーボネートであり、したがって、従来最も一般に用いられているポリカーボネートフィルムも、このビスフェノールA系ポリカーボネートを成形したものである。

【0004】しかしながら、近年の電子・電気機器部品等の各製品の高機能化、高性能化等につれて、ポリカーボネートフィルムの特性にも厳しい要求がなされるようになり、従来の市販品等の汎用のポリカーボネートを成形して得られるポリカーボネートフィルムでは、こうした要求に十分に対処できなくなってきた。

【0005】実際、上記ビスフェノールA系ポリカーボネート等の従来市販のポリカーボネートを成形したフィルムは、用途によっては表面硬度が不十分であるなど種々の点で満足できないことが露顕してきた。また、これら従来市販のポリカーボネートの中には、溶媒などの作用によってゲル化や結晶化を起こしやすいものも多く、フィルムの機械的強度や透明性の低下を招くということもしばしば問題となっていた。

【0006】このような事情から、従来市販のポリカーボネート以外のポリカーボネートについても調べ、上記のような問題点のない高性能のフィルムを得ることができる特定のポリカーボネートを見いだすことが重要な課題となっていた。

【0007】こうした情勢の中で、化学構造や共重合組成の異なる多種多様なポリカーボネートの開発が進められている。

【0008】例えば、特開昭61-264026号公報には、4,4'-ジヒドロキシジフェニルと2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）アルカン類をジフェニルカーボネートと反応させることによって、機械的強度や

10

20

30

40

50

熱的性質に優れたポリカーボネート共重合体を得ることができることが示されている。しかし、このポリカーボネートは透明性に劣るため、透明性に優れたフィルムを得ることができず、用途が狭く限定されるという問題点がある。

【0009】もちろん、この例以外にも多種多様な構造及び組成のポリカーボネートが提案されているが、実際に、どのような化学構造、組成、分子量特性を有するものが上記の、透明性及び表面硬度等を含めた厳しい要求を満足する優れたポリカーボネートフィルムとなるかという点については明らかにされていなかった。

【0010】すなわち、上記のような問題点のない高性能のポリカーボネートフィルムを開発するためには、各種のポリカーボネートを実際にフィルムに成形し、そのフィルムとしての特性や性能を詳細に調べて適切な種類のポリカーボネートを明示しなければならない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の事情を鑑みてなされたものである。

【0012】本発明の目的は、構造単位、共重合組成範囲等が特定された各種の芳香族ポリカーボネート共重合体を成形してなるフィルムであって、機械的強度、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、特に、表面硬度が向上しており、また、必要に応じて高い透明性、高い電気絶縁性を持たせることができるなど優れた特性を有しており、前記の厳しい要求に十分に対応することができ、より広範囲の用途に有利に適用することができる高性能のポリカーボネートフィルムを提供することにある。

【0013】

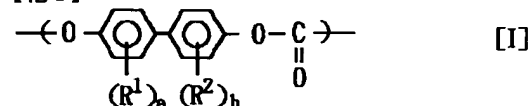
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル系カーボネート構造型の特定の構造の繰り返し単位とビスフェノール系カーボネート構造型の特定の構造の繰り返し単位からなり、これらの単位の割合が特定の範囲にあると共に、ある所定の条件で測定されたポリマー溶液の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が特定の範囲にあるという特定の化学構造、共重合組成及び分子量特性を有する各種のポリカーボネートを原料として用いてフィルムに成形したところ、機械的強度、耐熱性、化学的耐久性等に優れるとともに、従来のポリカーボネートフィルムに比べて特に表面硬度が向上した優れたフィルムが容易に得られることを見いだした。また、このポリカーボネートフィルムには、その原料ポリカーボネート自体の高い透明性及び電気絶縁性等の優れた特性を生かすことによって、極めて高い透明性を有するフィルムや高い電気絶縁性等を有するフィルムとすることができることもわかった。本発明者らは、このように特定のポリカーボネートを成形原料として用いることによって、前記目的を十分に満足する高性能のポリカーボネートフィルムを容易に実現することができるを明らかにし、本発明を

完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、次の一般式【I】

【0015】

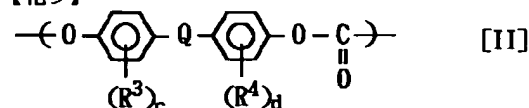
【化4】



（但し、式【I】中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、a及びbは、各々独立に、0～4の整数を表す。）で表される繰り返し単位【I】及び次の一般式【II】

【0016】

【化5】



（但し、式【II】中のR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表し、c及びdは、各々独立に、0～4の整数を表し、Qは、次の一般式【III】

【0017】

【化6】



（ただし、式【III】中のR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。）で表される基又はシクロヘキシレン基を表す。）で表される繰り返し単位【II】からなり、これらの単位の割合がモル比 $\{[\text{I}]/([\text{I}]+[\text{II}])\}$ で0.05～0.4の範囲にあり、かつ、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dlの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が0.5～2.5dl/gの範囲にあるポリカーボネート共重合体を成形してなることを特徴とするポリカーボネートフィルムを提供するものである。

【0018】本発明のポリカーボネートフィルムの成形原料として用いる前記ポリカーボネート共重合体は、少なくとも、前記一般式【I】で表される繰り返し単位すなわち繰り返し単位【I】と前記一般式【II】で表される繰り返し単位すなわち繰り返し単位【II】からなり、これらの繰り返し単位の割合が前記の特定の範囲にあることを特徴としている。

【0019】前記一般式【I】において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表すが、該アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、

5

sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロペンチルメチル基などを挙げることができる。また、該シクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基などを挙げることができる。このR<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> として、特に好ましいものとして、例えば、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを例示することができる。

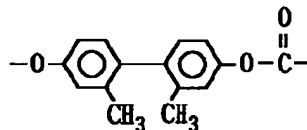
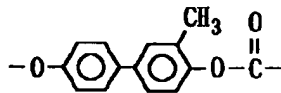
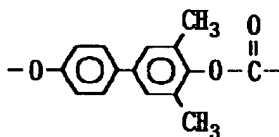
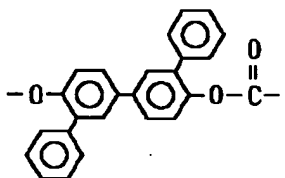
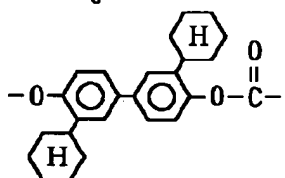
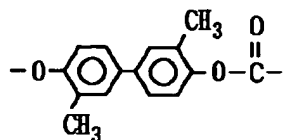
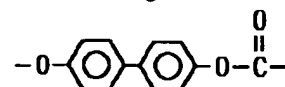
【0020】前記一般式【I】において、a及びbは、各々独立に、0～4の整数を表すが、中でも、aとbが共に0～2のものが好ましく、特に、aとbが共に0又は1のものが好ましい。なお、a=0のものは置換基R<sup>1</sup> を持たないものであり、b=0のものは置換基R<sup>2</sup> を持たないものであり、特にa=b=0のものは置換基R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> を持たないものである。

【0021】前記繰り返し単位【I】のうち、特に好ましいものの具体例としては、例えば、下記に示すそれぞれの構造単位などを挙げることができる。

【0022】

【化7】

6



30

【0023】前記一般式【II】において、R<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表すが、該アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロペンチルメチル基などを挙げることができる。また、該シクロアルキル基の具体例としては、例えば、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基などを挙げることができる。このR<sup>3</sup> 及びR<sup>4</sup> として、特に好ましいものとして、例えば、メチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを例示することができる。

【0024】前記一般式【II】において、c及びdは、各々独立に、0～4の整数を表すが、中でも、cとdが共に0～2のものが好ましく、特に、cとdが共に

7

0又は1のものが好ましい。なお、 $c=0$ のものは置換基 $R^3$ を持たないものであり、 $d=0$ のものは置換基 $R^4$ を持たないものであり、特に $c=d=0$ のものは置換基 $R^3$ 及び $R^4$ を持たないものである。

【0025】また、前記一般式【I I】中のQは、前記一般式【I I I】で表される基又はシクロヘキシレン基を表すが、一般式【I I I】における $R^5$ 及び $R^6$ は、

各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数5～7のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。ここで、 $R^5$ 及び $R^6$ について、それぞれの具体例としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、 $sec$ -ペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、 $sec$ -ヘキシル基、 $tert$ -ヘキシル基、ネオヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、フェニル基などを挙げるができる。この $R^5$ 及び $R^6$ のそれぞれについて、特に好ましいものとして、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などを例示することができる。なお、 $R^5$ と $R^6$ は、互いに同じ基でもよいし、相違していてもよい。

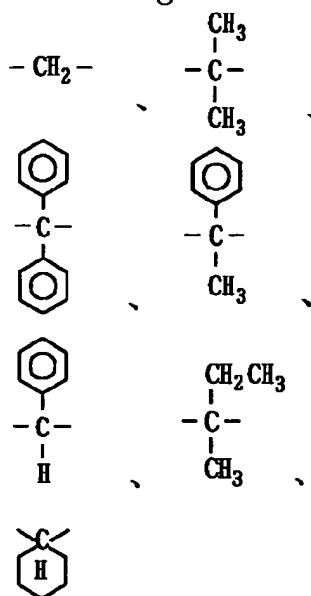
【0026】前記Qがシクロヘキシレン基の場合、該シクロヘキシレンの具体例としては、例えば、1, 1-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基などを挙げることができ、これらの中でも特に1, 1-シクロヘキシレン基が好ましい。

【0027】前記Qとして好ましい基のうちのいくつかを例示すると、例えば、下記に示すそれぞれの基などを挙げるができる。

【0028】

【化8】

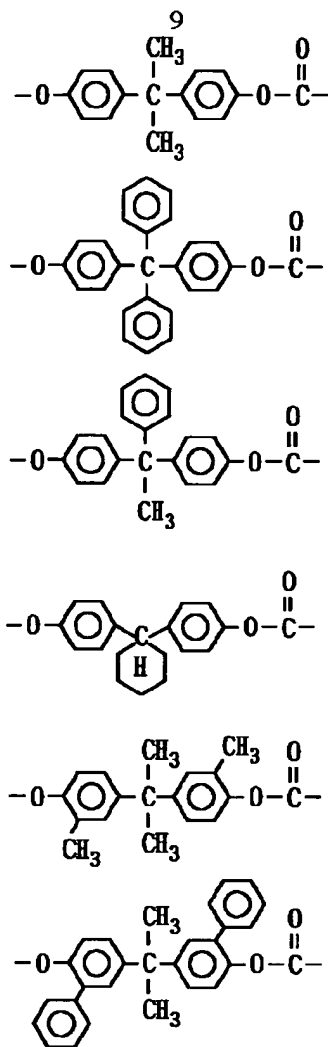
8



前記繰り返し単位【I I】として特に好ましいもののいくつかを例示すると、例えば、下記に示すそれぞれの構造単位などを挙げることができる。

【0029】

【化9】



【0030】本発明のポリカーボネートフィルムの成形原料として使用する前記ポリカーボネート共重合体は、少なくとも1種の前記繰返し単位〔I〕と少なくとも1種の前記繰返し単位〔II〕からなるポリマーであると同時に、これらの単位〔I〕と〔II〕の割合が、モル比 $\{ [I] / ([I] + [II]) \}$ で0.05～0.4の範囲にあることが重要である。

【0031】ここで、もし、このモル比、すなわち、繰返し単位〔I〕と繰返し単位〔II〕の合計含有量に対する該繰返し単位〔I〕の含有量がモル比で0.05未満であると、フィルムに成形した際に、表面硬度、耐熱性が不十分となり、一方、このモル比が、0.4より大きいと、フィルムの透明性が低下するので、これらいずれの場合も本発明の目的を十分に達成することができない。

【0032】なお、中でも、通常、モル比 $\{ [I] / ([I] + [II]) \}$ が0.1～0.25の範囲にある共重合組成のものが好ましい。

【0033】前記ポリカーボネート共重合体は、前記繰返し単位〔I〕と繰返し単位〔II〕の配列の仕方

については、特に制限はなく、ランダム型、交互型、ブロック型等、あるいはこれらの組合せによる各種のタイプの共重合体として使用することができる。これらの中でも、ランダム型のものは、特に製造が容易であるなどの利点を有していることから、一般に、より好適に利用される。

【0034】また、これらポリカーボネート共重合体は、1種類の繰返し単位〔I〕と1種類の繰返し単位〔II〕からなるものに限定されるものではなく、20 10 種以上の繰返し単位〔I〕を有するものでもよいし、2種以上の繰返し単位〔II〕を有するものでもよい。更に、これらのポリカーボネート共重合体は、本発明の目的を阻害しない範囲で、前記繰返し単位〔I〕と繰返し単位〔II〕以外の他の繰返し単位を有する共重合体であってもよく、例えば、分岐型の適当な繰返し単位が導入された、グラフト型の共重合体や架橋構造を有する共重合体等の分岐構造を有する共重合体であってもよい。

【0035】本発明のポリカーボネートフィルムの成形原料として使用する前記ポリカーボネート共重合体は、前記繰返し単位〔I〕と前記繰返し単位〔II〕を前記の範囲の割合で含有するポリマーであると同時に、該ポリマーの塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5g/dlの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が0.5～2.5dl/gの範囲にあることも重要である。

【0036】ポリマーの上記の条件で測定した時の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が、0.5dl/g未満であると、フィルムの機械的強度や耐熱性等の特性が不十分となり、一方、2.5dl/gより大きいと、フィルムへの成形性が低下し、均質なフィルムへの成形が困難となるなどの支障を生じやすいので、これらいずれの場合にも本発明の目的を十分に達成することができない。

【0037】なお、中でも、通常、上記還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が、0.5～1.2dl/gの範囲にあるものが好ましい。

【0038】本発明のポリカーボネートフィルムの成形原料として使用する前記ポリカーボネート共重合体は、その製造方法としては特に制限はなく、公知の方法、例えば、二価フェノール類を原料モノマー成分とするホスゲン法（界面重縮合法、ヒリジン法など）、エステル交換法（溶融法、固相重合法など）など各種の方法によって製造することができる。その際、繰返し単位〔I〕及び繰返し単位〔II〕を与えるそれぞれの原料モノマー成分（例えば、対応する二価フェノール類など）の他に、目的とするフィルムの特性を損なわない範囲で、例えば、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン等の他の各種の二価フェノール類などを適量添加して共重合させて製造してもよい。また、これら二価フェノール類のほかに、例えば、ポリヒドロキシ化合物等の分岐剤を

添加して適当な分岐度及び分岐構造を有するポリカーボネート共重合体としてもよい。例えば、こうした分岐剤を二価フェノール類に対して、0.05～2.0モル％程度添加して重合させる方法なども好適に採用される。

【0039】このように各種の方法で製造された前記ポリカーボネート共重合体を本発明の成形原料として使用することができる。

【0040】本発明のポリカーボネートフィルムは、少なくとも、前記ポリカーボネート共重合体1種又は2種以上を成形原料あるいは成形原料成分として用い、これを所望の性状のフィルムへ成形することによって製造することができる。

【0041】すなわち、本発明のポリカーボネートフィルムには、前記特定のポリカーボネート共重合体のうちの所望の1種のみを用いてもよいし、あるいは2種以上を用いてもよいし、更には必要に応じて、前記ポリカーボネート共重合体の他に、目的とするフィルムの特性を損なわない範囲で、他のポリマー成分（例えば、下記に例示の各種の熱可塑性樹脂など）や公知の添加剤等の各種の添加成分を適量含有させてもよい。なお、これらの添加成分は、予めポリカーボネート共重合体に添加していてもよいし、あるいは、フィルムへの成形時に添加していてもよいし、任意の時点で添加することができる。また、2種以上のポリマーを用いる場合、これらも予め混合して組成物として用いてもよいし、あるいは、フィルムへの成形の際に混合してもよいし、更には、多層フィルムなどとして併用してもよい。

【0042】前記熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアルキレンテレフタレート、ポリオレフィン、他のポリカーボネート、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイドなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0043】前記添加剤としては、例えば、難燃剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、可視光吸収剤、充填剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤、加水分解安定剤、顔料、染料、色剤、着色安定剤、無機微粉末など多種多様なものを適宜添加することができる。

【0044】本発明のポリカーボネートフィルムは、このように前記ポリカーボネート共重合体、あるいはこれを他の成分と共にフィルムに成形することによって製造することができるが、そのフィルムへの成形方法としては、特に制限はなく、例えば下記に例示の公知の製膜方法等の各種の方法を適宜採用することができる。

【0045】すなわち、フィルムへの成形には、例えば、熱プレス成形などのプレス成形、熱ロール等による圧延法、各種押し出し法（キャストロール法、インフレーション法、チューブラー法など）、ポリマー溶液をベルト等の基板の面上に流延あるいは塗布し、溶媒を蒸発除去し、薄膜体や厚膜体へフィルム化する方法、あるいは

ポリマー溶液を直接、所定の物品に塗布した後、溶媒を除去するコーティング法など多種多様な方法を利用することができる。

【0046】なお、溶媒を用いる製膜法においてポリカーボネート共重合体含有溶液やポリマー含有塗工液の調製には各種の溶剤を使用することができるが、この溶剤の具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸エチル、エチルセロソルブ等のエステル類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらは、1種単独で、あるいは、2種以上を混合するなどして併用することができ、更には、必要に応じて、各種の添加剤を添加して使用することができる。

【0047】以上のようにして、成形されたフィルムは、必要に応じて更に、従来慣用されている延伸法（例えば、テンダー法、チューブラー法、多段延伸法、一軸延伸法、二軸延伸法等）などによって所望の延伸率に延伸してもよく、また、必要に応じて熱処理などの後処理を施して製品に仕上げてよい。

【0048】本発明のポリカーボネートフィルムの厚さについては、特に制限はなく、所望の任意の厚さにすることができるが、通常、0.1～1000 $\mu$ m、好ましくは1～500 $\mu$ mの範囲に選定するのが好適である。

【0049】以上のようにして得られた本発明のポリカーボネートフィルムは、前記したように特定の構造単位、共重合体組成を有する共に、特定の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ を有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるフィルムであるので、機械的強度、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、特に、表面硬度が高く、また、必要に応じて高い透明性、高い電気絶縁性を持たせることができるなど優れた特性を有する高性能の樹脂フィルムである。したがって、本発明のポリカーボネートフィルムは、こうした特性を生かした単体フィルム、積層フィルム、被覆フィルム（コーティング等）など各種の性状のフィルムとして有利に使用することができ、例えば、各種の電子・電気機器部品に用いられるフィルム、光学フィルム、耐熱性フィルム、電気絶縁性フィルム等の広範囲の用途に好適に利用することができる。

【0050】

【実施例】以下に、本発明の実施例及びその比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0051】実施例1

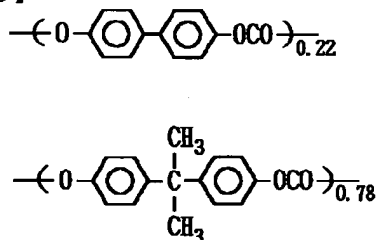
ポリカーボネート共重合体の合成例

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン74 gを、6%水酸化ナトリウム水溶液550 mlに溶解した溶液と、塩化メチレン250 mlとを混合して攪拌しながら、冷却下、液中にホスゲンガスを950 ml/secの割合で15分間吹き込んだ。次いで、この反応液を静置分離し、有機層に重合度が2~4であり、分子末端にクロロホルメート基を有するオリゴマーの塩化メチレン溶液を得た。得られたオリゴマーの塩化メチレン溶液に塩化メチレンを加えて全量を450 mlとした後、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル24 gを8%濃度の水酸化ナトリウム水溶液150 mlに溶解した溶液と混合し、これに分子量調節剤であるp-tert-ブチルフェノール3.0 gを加えた。次いでこの混合溶液を激しく攪拌しながら触媒として7%トリエチルアミン水溶液2 mlを加え、28℃において攪拌下1.5時間反応を行なった。反応終了後に、反応生成物を塩化メチレン1リットルで希釈し、次いで水1.5リットルで2回、0.01N塩酸1リットル、水1リットルで2回の順で洗浄し、有機層をメタノール中に投入し再沈精製した。

【0052】このようにして得られた重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度0.5 g/dlの溶液の20℃における還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ が0.82 dl/gであった。また、このポリマーは<sup>1</sup>H-NMRスペクトル分析により下記の繰返し単位及び共重合組成からなるポリカーボネート共重合体であることが確認された。

【0053】

【化10】



【0054】この共重合体のテトラヒドロフラン10重量%溶液を調整し、常温で一カ月放置し、溶液粘度を測定した。一カ月放置後も白濁、ゲルの発生は起こらず、まったく粘度変化はみられなかった。

【0055】フィルムの製造例及び評価例

上記で得られた共重合体1重量部をクロロホルム50重量部に溶解させてポリマー溶液とした。このポリマー溶液をガラス基盤上にドクターナイフを用いてキャストし、減圧下に120℃で24時間乾燥して、肉厚20 μmの所望のフィルムを得た。

【0056】次に、オートグラフを用いて、上記で得たフィルムの引っ張り試験を行なった。更に、JIS-K-5400に準じて鉛筆硬度試験を行い、表面硬度を測定した。また、このフィルムの透明性を見るため、スガ試験機社製のヘーズコンピューターによりJIS-K-7105に準じて霞度を測定した。これらの結果を表1

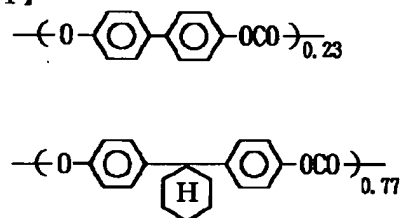
に示す。

【0057】実施例2

実施例1において2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン74 gを1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン87 gに変更した以外は実施例1と同様の操作で、下記の構成及び共重合組成からなるポリカーボネート共重合体 $[\eta_{sp}/c]=0.89$  dl/g)を得た。

【0058】

10 【化11】



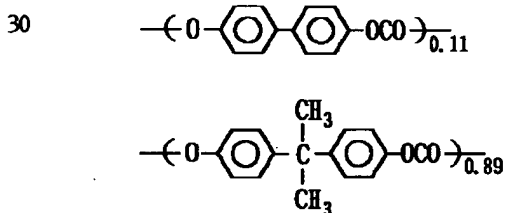
この共重合体を用いて、実施例1のフィルムの成形と同様の操作を行い、所望のフィルムを得た。各試験の結果を表1に示す。

【0059】実施例3

実施例1において、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル24 gを4, 4'-ジヒドロキシビフェニル12 g、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン15 gに変更した以外は実施例1と同様の操作で、下記構成単位及び共重合組成からなるポリカーボネート共重合体 $[\eta_{sp}/c]=0.75$  dl/g)を得た。

【0060】

【化12】



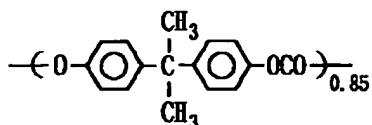
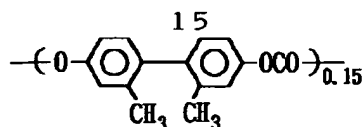
この共重合体を用いて、実施例1のフィルムの成形と同様の操作を行い、所望のフィルムを得た。各試験の結果を表1に示す。

【0061】実施例4

実施例1において、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル24 gを4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル27.6 gに変更した以外は実施例1と同様の操作で、下記構成単位及び共重合組成からなるポリカーボネート共重合体 $[\eta_{sp}/c]=0.90$  dl/g)を得た。

【0062】

【化13】



この共重合体を用いて、実施例1のフィルムの成形と同様の操作を行い、所望のフィルムを得た。各試験の結果を表1に示す。

# \*【0063】比較例1

市販ポリカーボネート（出光石油化学（株）製：出光ポリカーボネートA2500）のテトラヒドロフラン10重量%溶液を調整し、常温で一カ月放置したところ、白濁、ゲルの発生が起こった。

【0064】この市販のポリカーボネートを用い、実施例1と同様の操作でフィルム成形し、比較例としてのフィルムを得た。このフィルムについての各試験結果を表1に示す。

# 【0065】

## \*【表1】

	還元粘度	引張強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (Kg/cm <sup>2</sup> )	Tg (℃)	表面硬度 (鉛筆硬度)	霞度
実施例1	0.82	790	26,300	156	H	1.3%
2	0.89	780	25,800	155	H	1.5%
3	0.75	740	24,900	153	F	1.4%
4	0.90	810	27,600	160	H	1.6%
比較例1	0.51	680	22,200	148	B	1.6%
2	0.73	—	—	—	—	45.6%

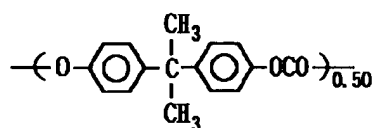
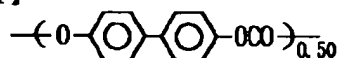
# 【0066】比較例2

濃度3規定の水酸化ナトリウム水溶液600mlに4,4'-ジヒドロキシビフェニル23.4g、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.5gを溶解させた溶液及び、塩化メチレン250mlを1リットルのフラスコに導入した。外部冷却により液温10℃付近に保持しながら反応液を激しく攪拌し、ホスゲンを340ml/分の割合で30分間吹き込んだ。

【0067】その後、1時間攪拌を続け重合を完了させた。反応終了後、有機層に塩化メチレン500mlを加えて希釈し、水、希塩酸、水の順に洗浄した後、メタノール中に投入して下記構造及び共重合組成からなる比較例としてのポリカーボネート共重合体（ $[\eta_{sp}/c] = 0.73 \text{ dl/g}$ ）を得た。

# 【0068】

## 【化14】



※この共重合体を用いて、実施例1のフィルムの成形と同様の操作を行い、比較例としてのフィルムを得たが、直ちに白濁し、透明なフィルムは得られなかった。

# 【0069】

【発明の効果】本発明のポリカーボネートフィルムは、前記したように特定の構造単位、共重合体組成を有すると共に、特定の還元粘度 $[\eta_{sp}/c]$ を有する芳香族ポリカーボネート共重合体からなるフィルムであるので、機械的強度、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、従来のポリカーボネートフィルムに比べて、特に、表面硬度が向上しており十分に高く、また、必要に応じて高い透明性、高い電気絶縁性を持たせることができるなど優れた特性を有する高性能の樹脂フィルムである。したがって、本発明のポリカーボネートフィルムは、こうした特性を生かした単体フィルム、積層フィルム、被覆フィルム（コーティング等）など各種の性状のフィルムとして広範囲の用途分野に有利に使用することができる。

【0070】すなわち、本発明によると、このように優れた特性を有し、広範囲の分野に好適に使用することができる各種の高性能のポリカーボネートフィルムを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長尾 知浩  
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株  
式会社内